

SEALING MEDIUM COMPOSITION

Publication number: JP63061076

Publication date: 1988-03-17

Inventor: CHIKUNO SHINGO; KURIYAMA AKIRA

Applicant: SUNSTAR ENGINEERING INC

Classification:

- international: C08L33/04; C09J137/00; C09J143/04; C09K3/10;
C08L33/00; C09J137/00; C09J143/00; C09K3/10;
(IPC1-7): C08L33/04; C09K3/10

- european:

Application number: JP19860206587 19860901

Priority number(s): JP19860206587 19860901

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63061076

PURPOSE: To obtain the titled composition, by blending a specific acrylic polymer with a polyether polymer in a specific proportion, having improved adhesive property and durability without carrying out priming treatment and suitable sealing window glass, etc., in assembling automobiles.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) an acrylic polymer having alkoxysilyl groups at both molecular ends with (B) a polyether polymer having alkoxysilyl groups at both molecular ends at 95:5-65:35 weight ratio. Furthermore, silane coupling agent is preferably added. The polymer (A) is produced by blending 100pts.wt. vinyl based monomer with 0.05-50pts.wt. disulfide compound having alkoxysilyl groups at both molecular ends and photopolymerizing the resultant blend.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 特許公報(B2)

平4-69667

⑬ Int. Cl.⁵
 C 09 K 3/10
 C 09 J 143/04
 C 09 K 3/10
 //(C 09 J 143/04
 171:02)

識別記号
 J D F
 E
 Z

庁内整理番号
 9159-4H
 7242-4J
 9159-4H

⑭公告 平成4年(1992)11月6日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 シーリング材組成物

⑯特 願 昭61-206587

⑰公 開 昭63-61076

⑱出 願 昭61(1986)9月1日

⑲昭63(1988)3月17日

⑳発 明 者 築 野 晋 吾 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
 ㉑発 明 者 栗 山 晃 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
 ㉒出 願 人 サンスター技研株式会 大阪府高槻市明田町7番1号
 社
 ㉓代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名
 審 査 官 星 野 紹 英

1

2

㉔特許請求の範囲

1 分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを95:5~65:35の重量比で配合したことから成ることを特徴とするシーリング材組成物。

2 シランカップリング剤を添加した前記第1項記載の組成物。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はシーリング材組成物、更に詳しくは、特に自動車組立ラインにおける窓ガラスなどのシーリングに適し、プライマー処理を施さなくとも優れた接着性、耐久性を具備するシーリング材組成物に関する。

従来技術と解決すべき問題点

従来より、シーリング材としてポリウレタン系のものが知られている。しかし、十分な接着力、密着力を得るには、ポリイソシアネート化合物、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの溶液でプライマー処理を施す必要があり、作業の手間や費用の点で不利である。また、物性を調整、特に硬化物の伸びを高めるため、比較的多くの可塑剤を配合しているが、この場合接着性が低下し、しかもたとえば自動車組立ライン

のシーリングの場合には可塑剤による塗料の侵蝕が起生する。このため、できるだけ可塑剤使用の回避が望まれている。

本発明者らは、かかるポリウレタン系シーリング材におけるプライマー処理や可塑剤の問題点に鑑み、新しいシーリング材を提供するため鋭意研究を進めた結果、分子両末端にアルコキシシリル基を有する2種のポリマーを特定割合に配合すれば、プライマー処理を必要とせず、かつ可塑剤を配合しなくとも接着性、耐久性、伸びに優れた硬化物を形成するシーリング材組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の構成と効果

すなわち、本発明は、分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを95:5~65:35の重量比で配合したことから成ることを特徴とするシーリング材組成物を提供するものである。

本発明で用いる上記アクリルポリマーは、ビニル系モノマー100部(重量部、以下同様)に対し分子両末端にアルコキシシリル基を有するジスルフィド化合物0.05~50部を配合し、これを常法に従って光重合に付し、例えば必要に応じて適当な有機溶媒(トルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸

3

エチル、ジオクチルフタレートなど) 中、常温または 5~60°C の温度にて 4~30 時間光照射を行うことにより製造される。

上記ビニル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステル類 (アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ステアリルなど)、メタクリル酸エステル類 (メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなど)、スチレンもしくはその誘導体 (α -メチルスチレン、クロルメチルスチレンなど)、フマル酸ジエステル類 (フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジプロピルなど)、ハロゲン化ビニル類 (塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニレンなど) 等が挙げられ、これら 1 種または 2 種以上を使用に供する。

上記ジスルフィド化合物としては、例えばビス(トリメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(トリメ(エ)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(トリメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(トリメ(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(エ)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(エ)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

4

ビス(プロピルジメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(プロピルジメ(エ)トキシシリルエチル)ジスルフィド

5 ビス(プロピルジメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(プロピルジメ(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

10 ビス(ジメチルメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(ジメチルメ(エ)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(ジメチルメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

15 ビス(ジメチル(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(ジメチルメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

20 ビス(ジエチルメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(ジエチルメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(ジエチルメ(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

25 ビス(ジプロピルメ(エ)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(ジプロピルメ(エ)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

30 ビス(ジプロピルメ(エ)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(ジプロピルメ(エ)トキシシリルブチル)ジスルフィド

等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を使用に供する。なお、上記「メ(エ)トキシ」とはメトキシまたはエトキシを指称する。

本発明で用いる上記ポリエーテルポリマーは、特開昭 58-57457 号公報に詳しく開示されており、例えば鐘淵化学工業㈱から「カネカ MSP」シリーズ名の市販品を入手することができる。

40 本発明に係るシーリング材組成物は、上記アクリルポリマーとポリエーテルポリマーを配合したことから成り、これらポリマーの分子末端に存在するアルコキシシリル基が空気中の水分や水蒸気によつて加水分解を起し、シラノール縮合によつ

5

6

て硬化する。両ポリマーの配合割合は、アクリルポリマー／ポリエーテルポリマーの重量比が95：5～65：35(好ましくは90：10～80：20)となるように選定する。ポリエーテルポリマー量が上記範囲より少ないと、ガラス面への接着性低下が起こり、また上記範囲を越えると、両ポリマーが分離して安定な系が得られない。

本発明組成物を硬化させるにあたって、シラノール縮合触媒(オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート、アルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩など)を使用してもよい。更にまた、通常の充填剤(カーボンブラック、沈降性シリカ、炭酸カルシウム、クレイ、タルク、酸化亜鉛、水添ヒマシ油、ガラス繊維など)、シランカップリング剤(アミノアルコキシシラン化合物とエポキシアルコキシシラン化合物の反応生成物など)、接着付与樹脂(フェノール樹脂、エポキシ樹脂など)、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤等を適量添加してもよい。特にシランカップリング剤の添加によつて、ガラス面接着性、塗装面接着性、ポリ塩化ビニル面接着性が著しく向上する。なお、前述の可塑剤を添加しなくとも、両ポリマーの配合により所望の物性が得られる。

次に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

参考例 1

(両ポリマーのミクロ分散性)

アクリルポリマー(商品名BASP^①)とポリエーテルポリマー(鐘淵化学工業^②製、カネカMSP20A)を表1に示す割合(部数)で配合し、その内100gをポリカップにてスパテラで2分間手混ぜを行い、次いで20℃で24時間放置後BH粘度を測定する。結果を表1に示す。なお、ミクロ分散については電子顕微鏡により確認した。

注①製造例：

ビニル系モノマーとしてアクリル酸ブチル2500部とビス(トキシシリルメチル)ジスルフィド60部を常法に従つて、5時間紫外線照射を行いアクリルポリマーを得る。分子量は2500(DPCにより測定)であつた。

表

1

No.	アクリルポリマー	ポリエーテルポリマー	BH粘度(cps)
1	100	0	73000
2	90	10	70000
3	80	20	80000
4	70	30	30000
5	50	50	↑
6	30	70	分離せず
7	20	80	分離
8	10	90	↓
9	0	100	15000

15 実施例 1～3

参考例1のNo.2～4の両ポリマー配合物30部に、カーボンブラック10部、シラノール縮合触媒(鐘淵化学工業^②製、スタン918)0.3部およびシランカップリング剤[アミノアルコキシシラン化合物(チツソ^③製、サイラエースS-320)とエポキシアルコキシシラン化合物(同^③製、サイラエースS-510)の反応(50℃×24時間)生成物]1部を加え、攪拌混合してシーリング材組成物を調製する。

25 比較例 1、2

実施例1～3において、両ポリマー配合物の代わりに参考例1のNo.1(比較例1)、9(比較例2)のポリマー30部を用いる以外は、同様にして比較組成物を得る。

30 実施例1～3の調製において、カーボンブラックとのなじみがよく、作業性が良好であつた。これに対し、比較例1では作業性に劣ることが認められる。また、これらの組成物は可塑剤を含んでいないため、クリアー塗板を侵蝕しないことが明らかである。

試験例

40 実施例1～3、比較例1、2の組成物を剥離紙上で約2.0mm厚さとなるようにシート化して、20℃で2週間養生硬化させた後、JIS K6301に準ずるダンベル物性試験に供し、ダンベル強度と伸びを測定、並びに該組成物のマクマイケル粘度(18番ワイヤー、10秒後の値)を測定した。更に、組成物をガラス板へビード状に塗布し、反対面よりウェザーオメータで光照射し、耐候性試験を行つ

7

8

た。これらの結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
ダンベル強度 (kg/cm ²)	27	27	27	30	30
伸び (%)	350	350	350	350	350
マクマイケル粘度	60	60	60	60	40
W/O300時間	CF	CF	CF	CF	20%AF

表 2 の結果において、ダンベル物性（抗張力、伸び）については実施例と比較例との物性差はほとんど少ないが、マクマイケル粘度では比較例 1 が他のものに比べ高く、塗布ができにくくなり、比較例 2 では低すぎてタレが生じ、作業性が悪くなる。一方、耐候性試験では、実施例 1 ～ 3 はいずれもクリアーガラス W/O で 300 時間以上であり、これは通常のウレタンシーラントの 5 倍以上の接着耐候性を有することが認められる。

10

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年（1997）2月26日

【公告番号】特公平4-69667

【公告日】平成4年（1992）11月6日

【年通号数】特許公報4-1742

【出願番号】特願昭61-206587

【特許番号】2051241

【国際特許分類第6版】

C09K 3/10 E 9356-4H

C09J 143/04 JDF 8619-4J

C09K 3/10 Z 9356-4H

//(C09J 143/04

171:02)

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 ビニル系モノマーと分子両末端にアルコキシシリル基を有するジスルフィド化合物と光重合に付すことにより得られる、分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを90：10～70：30の重量比で配合したことから成り、かつ可塑剤の配合を不要としたことを特徴とするシーリング材組成物。」と補正する。

2 シランカップリング剤を添加した前記第1項記載の組成物。」と補正する。

2 第1欄14行「具備する」を「具備し、かつ可塑剤の配合を不要とした均一安定な」と補正する。

3 第2欄8行「ポリマーを特定割合に」を「ポリマー、すなわち、ビニル系モノマーと特定ジスルフィド化合物の光重合により得られる分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを、前者アクリルポリマー量がリッチとなるように特定割合で」と補正する。

4 第2欄11行「形成する」を「形成する、均一安定

な」と補正する。

5 第2欄14～18行「分子両末端に……配合したことから成る」を「ビニル系モノマーと分子両末端にアルコキシシリル基を有するジスルフィド化合物とを光重合に付すことにより得られる、分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを90：10～70：30の重量比で配合したことから成り、かつ可塑剤の配合を不要とした」と補正する。

6 第3欄3行「製造される。」の次に「かかるジスルフィド化合物の存在および光重合の採用によって、得られるアクリルポリマーの分子両末端にアルコキシシリル基を規則的に（1分子当り2個のアルコキシシリル基を）配置せしめることができる。」と加入する。

7 第5欄2～3行「95：5～……80：20）」を「90：10～70：30」と補正する。

8 第5欄30行「アクリルポリマー（商品名BASP①）」を「アクリルポリマー[®]」と補正する。

9 第6欄表1中のNo.5～8のBH粒度（CPS）の評価表示を「分散せず分離」と補正する。